Nicht für den Austausch

CHEMIE

Zur Kenntnis der komplexen Halogenosalze des dreiwertigen Rhodiums

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
bei der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Hermann Kienitz

aus Aachen

Breslau 1939

Referent: Professor Dr. Julius Meyer.
Korreferent: Professor Dr. Walter Hückel.

Examen rigorosum: 21. 12. 1938.

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 242 / 1939 / S. 281
LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
Printed in Germany

Zur Kenntnis der komplexen Halogenosalze des dreiwertigen Rhodiums

Von Julius Meyer und Hermann Kienitz[1])

Mit 3 Abbildungen im Text

Aus früheren Untersuchungen[2]) hatte sich ergeben, daß die Struktur verschiedener komplexer Rhodiumsalze und ihr Verhalten noch wenig geklärt ist. Wir haben unsere Versuche in diesem Gebiete daher weiter fortgesetzt.

I. Rhodiumfluoride

Während das wasserfreie Rhodiumfluorid RhF_3 bereits bekannt ist, hat man ein kristallwasserhaltiges, wasserlösliches Fluorid bisher nicht gewinnen können. Wir erhielten es bei der Einwirkung von konzentrierter Flußsäure auf Natriumhexanitritorhodiat $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ auf dem Wasserbade. Beim Eindunsten scheidet sich zuerst Natriumfluorid ab, worauf die gelbe, vorsichtig eingedunstete Lösung im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eine nichtkristallinische, gelbbräunliche Masse hinterläßt. Auch beim Wiederauflösen und erneutem Eindampfen erhält man diese amorphe, sehr leicht lösliche Masse zurück, die sehr hygroskopisch ist. Beim Auflösen von Rhodiumhydroxyd in konzentrierter Flußsäure erhält man dieses Produkt ebenfalls; jedoch treten hierbei starke Zersetzungserscheinungen, wohl hydrolytischer Natur ein. Zur Analyse wurde die Substanz in einem Porzellanschiffchen scharf über Kalziumchlorid getrocknet und gewogen. Sie wurde dann in einem Mikrovakuumexsikkator bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz entwässert, wieder gewogen, dann verglüht und im Wasserstoffstrom zu metallischem Rhodium reduziert. Auf Grund der nachstehenden Analysenergebnisse ergibt sich für das wasserhaltige Rhodiumfluorid die Zusammensetzung $RhF_3 \cdot 6\,H_2O$, dem bei 110—115° entwässertem kommt die Zusammensetzung $RhF_3 \cdot 4H_2O$ zu. Die im Vakuum ge-

[1]) D 85.

[2]) Jul. Meyer u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 297; **231** (1937), 372; **232** (1937), 410.

trocknete Substanz enthielt 38,6 und 38,4% Rh und 21,4% F, das als Bleifluoridchlorid bestimmt wurde, während dem Hexahydrat 38,5% Rh und 21,2% F zukommen. Das bei 110—115° getrocknete Rhodiumfluorid enthielt 44,3 und 44,6% Rh und 24,7% F, während dem Tetrahydrat 44,3% Rh und 24,6% F entsprechen.

In der wäßrigen Lösung dieses löslichen Rhodiumfluorids lassen sich die Fluorionen leicht durch Kalziumchlorid nachweisen, und auf Grund der gelben Farbe der Lösung muß man annehmen, daß das Rhodium hier als Hexahydration $Rh(H_2O)_6$ vorliegt, entsprechend dem Auftreten dieses Ions in den gelben Lösungen des Rhodiumnitrats, -sulfats und -chlorids.

Löst man das Rhodiumfluorid in starker Flußsäure auf, so bildet sich eine braune Lösung. Der Farbenumschlag deutet auf die Bildung einer Fluorrhodiumsäure, wahrscheinlich von der Formel H_3RhF_6 hin, die im festen Zustande allerdings bisher nicht erhalten werden konnte, von der wir aber Salze dargestellt haben.

Kaliumhexafluororhodiat K_3RhF_6. In einer Platinschale wurde Kaliumhexanitritorhodiat mit überschüssiger konzentrierter Flußsäure auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Entweichen von Stickoxyden sich das Salz zersetzt und eine rotbraune Lösung entsteht. Die Darstellung der Hexachloro- und Hexafluororhodiate durch Zersetzung der Hexanitritosalze gelingt besser als durch Eindampfen äquimolekularer Mengen der Chloride. Bei dieser Darstellung ist eine genaue Einwaage infolge des hygroskopischen Eigenschaften des RCl_3 und RhF_3 nur schwer durchzuführen, und das gesuchte Salz nur schwierig aus einem Überschuß der einen oder der anderen Komponente herauszukristallisieren. Vom Hexanitritorhodiat ausgehend hat man diese Schwierigkeiten nicht. Nach dem Eindampfen kristallisierte im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Kristallmasse aus, die hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist.

Die getrockneten Kristalle enthielten 30,8% Rh und 34,0% F, während dem Salze K_3RhF_6 30,9% Rh und 34,2% F entsprechen.

Rubidiumhexafluororhodiat Rb_3RhF_6. Dieses Salz wurde in gleicher Weise wie das vorhergehende durch Einwirkung von konzentrierter Flußsäure auf Rubidiumhexanitritorhodiat erhalten. Es bildet kleine rotbraune, prismenförmige Kristalle, die etwas hygroskopisch und im Wasser sehr gut löslich sind.

Sie enthalten 21,6% Rh und 24,2% F, während sich 21,8% Rh und 24,1% F berechnen.

Cäsiumhexafluororhodiat Cs_3RhF_6. Dieses Salz wurde in gleicher Weise wie die beiden vorhergehenden aus Cäsiumhexanitritorhodiat in Form von rotbraunen, etwas hygroskopischen, in Wasser leicht löslichen Kristallen erhalten.

Die Analyse ergab 16,5% Rh und 18,4% F, während sich 16,7% Rh und 18,5% F berechnen.

II. Rhodiumchlorid

Als Ausgangsmaterial diente auch hier ein von W. C. Heraeus bezogenes Rhodiumtrichlorid, dem angenähert die Formel $RhCl_3 \cdot 4\,H_2O$ zukommt; nach Angabe der Herstellerfirma ist es jedoch kein definiertes Produkt und entspricht keiner bestimmten Formel. Es lag als grobkörnige, rote, stark lichtbrechende Substanz von muscheligem Bruch vor, die unter dem Mikroskop keine Kristallflächen zeigte. Um festzustellen, ob eine amorphe Substanz vorlag, wurden Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen. Auf dem Film zeigten sich nicht die geringsten Spuren von Interferenzringen. Alle Versuche, die Substanz zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. Ganz langsames Eindampfen bei niedriger und bei Zimmertemperatur und bei annähernd 100° führten immer wieder zu derselben amorphen Masse. Schließlich wurde versucht, durch Tempern der Substanz wenigstens kristalline Struktur zu verleihen; sie wurde 4 Wochen lang in einem Trockenschranke auf 95° erhitzt, jede Woche wurde eine Probe röntgenographisch untersucht, ohne daß jedoch Interferenzlinien auftraten. Eine Probe wasserfreien Rhodiumtrichlorids zeigte hingegen einwandfreie Interferenzlinien. Das benutzte wasserhaltige Rhodiumtrichlorid ist also zweifellos als amorph zu betrachten.

Die roten Lösungen des Rhodiumtrichlorids ergaben in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen mit Silbernitrat einen rosaroten Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, je nachdem, ob es sich um eine frisch angesetzte oder um eine gealterte Lösung gehandelt hatte. Wie schon M. Delépine festgestellt hatte, entspricht der Niederschlag am besten der Zusammensetzung $Ag_2[RhCl_5(H_2O)]$. Etwas einheitlicher fiel ein Niederschlag aus, den wir anstatt mit Silbernitrat mit Triäthylendiamino-kobaltinitrat erhielten. Er ist braunrot, feinflockig, setzt sich nur langsam ab und entspricht der Formel $[Co(en)_3][RhCl_5(H_2O)]$.

In Fortsetzung der Untersuchungen von Julius Meyer und M. Kawzcyk[1]) und Julius Meyer, M. Kawczyk und K. Hoehne[2])

[1]) J. Meyer u. M. Kawczyk, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 297.

[2]) J. Meyer, M. Kawczyk u. K. Hoehne, Z. anorg. allg. Chem. 232 (1937), 410.

haben wir dann auch noch die Leitfähigkeit von Rhodiumchlorid-Lösungen gemessen. Anstatt der sonst üblichen telephonischen Nullpunktsanzeigung haben wir als Nullinstrument einen Verstärker mit anschließendem Röhrengleichrichter verwendet; in dem Anodenstromkreis des Gleichrichters lag ein Zeigergalvanometer, das unmittelbar durch Verwendung einer Kompensationsschaltung Symmetrie oder Asymmetrie in der Brücke anzeigte. Die gefundenen Leitfähigkeitswerte sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Konzentr.:	0,1 m	0,01 m	0,001 m	0,0001 m
Rote Lösung				
Bei 0°	24,4	28,2	36,0	39,0
Bei 18°	30,0	35,9	53,2	77,5
Gelbe Lösung				
Bei 0°	32,6	42,1	68,5	137,0
Bei 18°	48,0	59,2	87,3	—

In Übereinstimmung mit den früheren Befunden ist das Rhodiumchlorid in der roten Lösung demnach sehr schwach dissoziiert, in der gelben bei weitem mehr, ist aber gemäß der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration immer noch unter die schwachen Elektrolyte einzureihen.

Außerdem wurde noch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit gemessen, wobei sich ergab, daß sich die Leitfähigkeit gleichlaufend mit der Farbe verändert, um einem konstanten Werte zuzustreben. Bei 18° dauerte die Einstellung des Gleichgewichtes der 0,1-, 0,01- und 0,001-molaren Lösungen 7—10 Tage.

Zur Ermittelung des Molekulargewichtes des gelösten Rhodiumtrichlorids wurde die Gefrierpunktserniedrigung frisch angesetzter Lösungen gemessen. Bei einer Auflösung von 0,783 g $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ in 15 cm^3 Wasser betrug sie bei der ersten Messung 0,315°, bei einer zweiten Messung wurde fast der gleiche Wert gefunden und bei einer dritten, die erst nach 2 Stunden erfolgte, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,410°. Die Lösung hatte sich also trotz der hohen Konzentration schon merklich umgesetzt. Auf Grund der ersten Messung errechnet sich für den gelösten Stoff das Molekulargewicht 246, auf Grund der dritten Messung ein solches von 189. Für eine gelbe Lösung von der Konzentration 0,02 m ergab sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,099°, was einem Molekulargewicht von 78 entspricht.

Für ein Salz $[RhCl_3(H_2O)_3]$ berechnet sich das Molekulargewicht 264, während 246 gefunden wurde; dem Hexaquo-rhodiumtrichlorid, das in verdünnter Lösung in die Ionen $[Rh(H_2O)_6]^{\cdots} + 3\,Cl'$ zerfallen ist, kommt das Molekulargewicht 79 zu, während 78 gefunden wurde.

Die Messungen der Absorption von Rhodiumchlorid-Lösungen wurde im Sichtbaren mit einem Spektralphotometer nach König-Martens durchgeführt, im Ultravioletten durch Aufnahme der Spektren mit einem Quarzspektrographen. Letztere Aufnahmen wurden allerdings nicht quantitativ ausgewertet, da sich schon im Sichtbaren

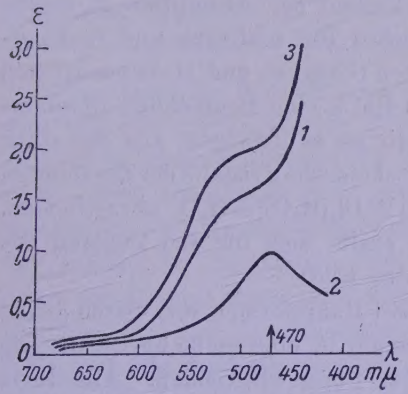

Abb. 1. Absorptionskurven des $RhCl_3$ in Wasser und Azeton

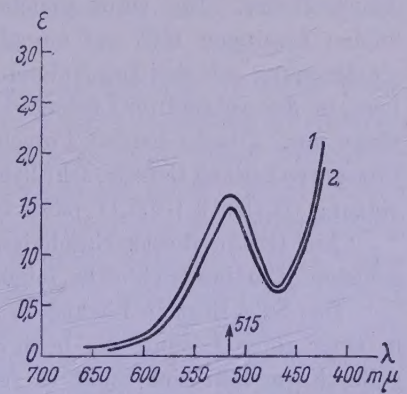

Abb. 2. Absorptionskurven des $RhCl_3$ in Salzsäure

genügend sicheres Material für die vorliegenden Zwecke gewinnen ließ. Die Konzentration der Lösungen war 0,01 m, die Dicke der absorbierenden Schicht betrug 1 cm.

In den Abb. 1 und 2 sind die Absorptionsspektren von Rhodiumchlorid in Wasser, Azeton und Salzsäure wiedergegeben. S. M. Karim und R. Samuel[1]) haben das Absorptionsspektrum des Rhodiumtrichlorids in dem Bereich von 320—440 mμ gemessen, ohne allerdings anzugeben, ob es sich bei ihren Messungen um eine frisch angesetzte oder um eine gealterte Lösung handelt. Kurve 1 in Abb. 1 gibt dem Verlauf der Absorption einer frisch angesetzten Rhodiumtrichlorid-Lösung in Wasser, Kurve 3 in Azeton wieder. Der Verlauf der Absorptionskurve der Azetonlösung ändert sich auch nach längerem Stehen fast gar nicht; die wäßrige Lösung

[1]) S. M. Karim u. R. Samuel, Bull. Acad. Sci. United Provinces Agra Oudh Allahabad, India **3** (1933/34), 157.

hingegen verändert sich aber schon während der Messung so stark, daß nur sehr schwer reproduzierbare Werte zu erhalten sind. In einem Falle, als $RhCl_3$ mit der entsprechenden Menge Wasser unmittelbar in der Absorptionsküvette gelöst wurde, deckte sich das Absorptionsspektrum fast vollständig mit dem des in Azeton gelösten Rhodiumtrichlorids. Schon nach kurzer Zeit aber nahm es einen Zwischenwert zwischen den Kurven 2 und 3 ein; letztere gibt den Absorptionsverlauf des gelben $RhCl_3$ wieder. Abb. 2 stellt das Absorptionsspektrum des $RhCl_3$ in konzentrierter Salzsäure (Kurve 1) und das einer wäßrigen Kalium-pentachloro-aquo-rhodiatlösung (Kurve 2) dar. Der völlig gleiche Verlauf der Absorption in diesen beiden Lösungen läßt auf ein gleiches Ion schließen und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. Grube und H. Autenrieth[1]) liegt in der salzsauren Lösung des $RhCl_3$ eine Pentachloro-rhodiumsäure vor. Diesen beiden Forschern ist es gelungen, aus der stark salzsauren Lösung tiefrote, sehr hygroskopische Kristalle der Zusammensetzung $H_2[RhCl_5] \cdot 4H_2O$ oder $H_2[RhCl_5(H_2O)] \cdot 3H_2O$ abzuscheiden.

Auf Grund dieser Ergebnisse ergibt sich für den Zustand des gelösten Rhodiumtrichlorids folgendes Bild:

Das Salz liegt in Lösung in zwei Hauptformen vor: frisch gelöst in einer roten Lösung, die beim Stehen in eine gelbe übergeht. Die gelbe Form läßt sich nicht in fester Form abscheiden. Allerdings geben A. Piccini und L. Marino[2]) an, sie hätten gelbe Kristalle erhalten, zeigen aber nicht den Weg auf, den sie eingeschlagen haben.

Die Werte der Leitfähigkeit der roten Trichloridlösung lassen zwei Möglichkeiten für dessen Zustand zu. Entweder liegt undissoziiertes $[RhCl_3(H_2O)_3]$ oder $[Rh(H_2O)_6][RhCl_6]$ vor. Gegen die Annahme der zweiten Verbindung spricht das geringe Leitvermögen der Lösung, das mit dem scheinbaren Molekulargewichte 246 im Widerspruche steht, das auf eine vollständige Dissoziation des angenommenen Salzes schließen läßt. Außerdem hätte sich die in dem Absorptionsspektrum für $RhCl_6$-Ionen charakteristische Bande bei 495 mμ zeigen müssen, und die Absorptionskurve müßte wenigstens annähernd die Superposition der Kurven von $[Rh(H_2O)_6]$- und $[RhCl_6]$-Ionen sein. Auf Grund dieser Tatsachen erscheint diese Annahme über die Struktur der roten Form des Rhodiumtrichlorids nicht richtig zu sein.

---

[1]) G. Grube u. H. Autenrieth, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 884.

[2]) A. Piccini u. L. Marino, Z. anorg. Chem. **27** (1901), 63.

Die andere Möglichkeit, undissoziiertes $[RhCl_3(H_2O)_3]$ anzunehmen, steht mit der Molekulargewichtsbestimmung nicht im Widerspruch; die schnelle Abnahme des Molekulargewichtes, die oben erwähnt wurde, läßt wie die Abnahme der Leitfähigkeit und wie die schnelle Veränderung des Absorptionsverlaufes auf eine starke Unbeständigkeit schließen. Diese Unbeständigkeit erklärt auch, daß die Leitfähigkeit für das als undissoziiert angenommene Rhodiumtrichlorid nicht noch kleiner gefunden wurde. Die gute Löslichkeit des Salzes in organischen Lösungsmitteln spricht auch sehr für eine undissoziierte Verbindung. Diese geht dann unter dem Einflusse des Wassers in die von GRUBE und AUTENRIETH angegebene Trichloro-trihydroxo-rhodiumsäure $H_3[RhCl_3(OH)_3]$ über.

Die amorphe Struktur des Rhodiumtrichlorids in fester Form läßt sich vom undissoziierten Rhodiumchlorid ausgehend so erklären, daß die Komplexbindungskräfte des Rhodiums in dieser Verbindung noch nicht abgesättigt sind; bei genügend großer Konzentration assoziieren sich die Moleküle, wahrscheinlich aber sehr unregelmäßig, und infolge der Assoziation und der damit bedingten hohen Viskosität der Lösung kann ein Ordnungseffekt nicht mehr zur Geltung kommen, so daß das Rhodiumtrichlorid amorph eindunsten muß. Löst man das feste Rhodiumtrichlorid in Wasser auf, so beobachtet man nicht wie bei anderen löslichen Substanzen ein allmähliches Inlösunggehen, sondern die Substanz scheint sich zunächst gar nicht zu lösen, verfärbt sich auf der Oberfläche von schwarzrotbraun nach ziegelrot, zerfällt in verschieden große, unregelmäßig geformte Teilchen, die allmählich schmierig werden und sich nun erst als viskose Tröpfchen allmählich lösen. Bei diesem Vorgang kann man annehmen, daß die Molekülassoziationen unter der Einwirkung des Wassers langsam abgebaut werden, ein Vorgang, der in Wasser anscheinend erheblich schneller als in Azeton und Alkohol vor sich geht. Die nun vorliegenden undissoziierten Rhodiumchlorid-Moleküle werden unter der Einwirkung des Wassers bald in die Trichloro-trihydroxo-rhodiumsäure übergeführt, die nun ihrerseits langsam infolge weitergehender Hydrolyse in die gelbe Form übergeht. Diese ist als ein Hexaquo-rhodiumchlorid anzusprechen.

Beim Rhodiumtrifluorid war die gelbe Form die in Lösung einzig beständige, beim Rhodiumtrichlorid liegen beide Formen nebeneinander vor, und beim Rhodiumtribromid scheint im wesentlichen nur die rote Form aufzutreten.

Rodiumtrichlorid hat große Neigung sich mit Chloriden zu Komplexsalzen der Zusammensetzung

$$Me^{I}_{3}[RhCl_6] \text{ und } Me^{I}_{2}[RhCl_5(H_2O)]$$

zusammenzulagern, von denen bereits eine größere Anzahl bekannt ist. Von den Pentachlororhodiaten haben wir die des Magnesiums, Kalziums, Strontiums und Bariums neu als tiefrote, feine, prismenförmige Kristalle erhalten. Sie werden durch Eindunsten äquimolekularer Mengen der Chloride erhalten, sind leicht löslich und etwas hygroskopisch.

Von den zahlreichen Hexachloro-rhodiaten interessierten die Diäthylen-diamin-Verbindungen von der Zusammensetzung

$$2\begin{pmatrix}CH_2NH_2\cdot HCl\\ |\\ CH_2NH_2\cdot HCl\end{pmatrix}\cdot RhCl_3\,.$$

A. Werner[1]) schlug für diese Salze die Konstitutionsformel vor:

$$[Rh\begin{pmatrix}CH_2NH_2\cdot HCl\\ |\\ CH_2NH_2\cdot HCl\end{pmatrix}_2Cl_2]Cl,$$

ohne allerdings einen Beweis für diese Anordnung zu erbringen. Jul. Meyer und Mitarbeiter halten diese Konstitution für unrichtig und kommen auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und der Titration des ionogen gebundenen Chlors zu der Auffassung, daß es sich bei diesen Verbindungen um Doppelsalze aus nicht-ionisiertem Rhodiumtrichlorid und Ammoniumbase-hydrochlorid handele.

Die Annahme, daß es sich um Heptachloro-rhodiate handele, die z. B. dem Ammoniumheptafluoro-zirkonat $[NH_4]_3[ZrF_7]$ entsprechen, ist schon von A. Werner zurückgewiesen und O. Hassel und H. Mark[2]) haben auf Grund von Röntgendiagrammen zeigen können, daß die ungewöhnliche Koordinationszahl 7 des Zirkons in dieser Verbindung nicht vorliegt, sondern daß ein Ammoniumhexafluorozirkonatgitter in ein Ammoniumfluoridgitter eingebaut ist, dem Salze also entsprechender Gitterstruktur die Formel $[NH_4]_3\begin{bmatrix}ZrF_6\\ F\end{bmatrix}$ zukommt. In gleicher Weise lassen sich auch die Heptachloro-rhodiate als

$$\begin{bmatrix}CH_2NH_3\\ CH_2NH_3\end{bmatrix}_2\begin{bmatrix}RhCl_6\\ Cl\end{bmatrix}$$

schreiben. Vielleicht lassen sich auch die vielen siebenzähligen Komplexe des Rutheniums in gleicher Weise erklären.

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl. S. 227.
[2]) O. Hassel u. H. Mark, Z. Physik 27 (1924), 89.

Im Gegensatz zu Hassel und Mark kommen G. C. Hampson und L. Pauling[1]) bei einer jüngst veröffentlichten röntgenographischen Untersuchung des $(NH_4)_3ZrF_7$ und K_3ZrF_7 und J. L. Hoard[2]) bei einer Untersuchung von Heptafluoro-niobaten und -tantalaten zu dem Schluß, daß in diesen Salzen doch siebenzählige Komplexe $[ZrF_7]^{\dddot{}}$, $[NbF_7]^{\ddot{}}$ und $[TaF_7]^{\ddot{}}$ vorliegen. Eine weitere Untersuchung zur Bestätigung dieser Ergebnisse wäre sehr wünschenswert.

Der Nachweis unserer Auffassung soll im folgenden durch die Auswertung der Absorptionsspektren entsprechender Rhodiumsalze erbracht werden. In Abb. 3 sind die Absorptionsspektren einer m/100-Kaliumhexachloro-rhodiatlösung (Kurve 1), einer etwa m/200-Lösung des Methylammoniumsalzes und einer gesättigten Lösung des Äthylendiammoniumsalzes wiedergegeben. In allen drei Lösungen liegt ein Hexa-chloro-rhodiat-Ion vor, für das 2 Banden, die eine bei 495 mμ und eine in ultraviolettem bei etwa 390 mμ charakteristisch sind. Da die Aufnahmen im Ultraviolett nicht quantitativ ausgewertet wurden, wurde von einer Wiedergabe der Bande bei 390 mμ abgesehen. Von R. Samuel und A. R. R. Despande[3]) ist das Absorptionsspektrum von Natrium-hexachloro-rhodiat gemessen worden, besonders die Werte im Ultraviolett sind genau bestimmt. Außer dem schon angegebenen Absorptionsmaximum bei etwa 390 mμ wurde keine Bande mehr bestimmt, lediglich zeigt die Absorptionskurve bei 275 bis 280 mμ einen Wendepunkt und steigt bei 250 mμ sehr stark zu kontinuierlicher Absorption an.

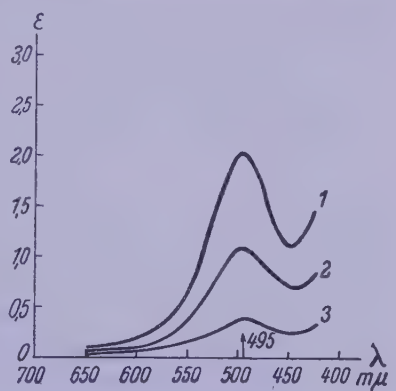

Abb. 3. Absorptionskurven von Hexachlororhodiatlösungen

Durch die Absorptionsmessungen ist erwiesen, daß das Methylammonium- und das Äthylendiammoniumsalz keine Doppelsalze sind, auch nicht die von A. Werner vorgeschlagene Konstitution haben, sondern gemäß der oben wiedergegebenen Formeln als Hexachlororhodiat-chloride aufgefaßt werden müssen. Dieses Ergebnis scheint

[1]) G. C. Hampson u. L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938), 2702.
[2]) J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 1252.
[3]) R. Samuel u. A. R. R. Despande, Z. Physik **80** (1933), 395.

im Widerspruch zu der Arbeit von Jul. Meyer und M. Kawczyk[1]) zu stehen, nach der diese beiden Verbindungen vier ionisierbare Chlor-ionen aufweisen. Bei der von ihnen durchgeführten Titration mit Silbernitrat ist aber einmal das ionisierbare Chlor als Silberchlorid erfaßt und außerdem der Komplex $[RhCl_6]'''$, der mit Silber-Ionen einen rosenroten Niederschlag $Ag_3[RhCl_6]$ gibt; es ist dies der bei der Titration entstehenden Fällung auch schon anzusehen, die niemals weiß ist (AgCl), sondern immer rosarot gefärbt ist. Hierauf wies übrigens auch schon O. v. Fränkel[2]) hin, daß nämlich beim Versetzen einer Lösung dieser Salze nicht Silberchlorid allein ausfällt, was nur der Fall sein kann, wenn es sich um ein Doppelsalz handelt.

Das letzte Wort über die Konstitution der Heptachlororhodiate, bzw. Hexachloro-rhodiat-chloride wird man erst sagen können, wenn der Gitteraufbau dieser Salze feststeht. Um aber noch einen experimentellen Beitrag zur Konstitution dieser Salze zu liefern, wurde versucht, ein Äthylendiammonium-hexanitrito-rhodiatchlorid darzustellen. 2 Mole Äthylendiaminhydrochlorid wurden in Wasser gelöst und 1 Mol Silberhexanitrito-rhodiat $Ag_3[Rh(NO_2)_6]$ zugegeben; nach einem Tage wurde das gebildete Silberchlorid abfiltriert und das Filtrat über konzentrierte Schwefelsäure eingeengt. Aus der Lösung schieden sich farblose, nadelförmige Kristalle ab, die leicht löslich sind, und denen nach der Analyse die Zusammensetzung

$$\begin{bmatrix} CH_2NH_3 \\ CH_2NH_3 \end{bmatrix}_2 [Rh(NO_2)_6] \, Cl$$

zukommt. Diese Verbindung ist also den oben besprochenen Hexachlororhodiatchloriden im Bau an die Seite zu stellen. Bei der Analyse wurden 19,2% Rh und 25,8% N gefunden, während sich für die oben gegebene Formel 19,1% Rh und 25,9% N berechnen.

III. Rhodiumbromide

Versuche, wasserfreies Rhodiumbromid durch Überleiten von Bromdampf über glühendes Rhodium zu gewinnen, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis, wie auch schon Gutbier und Hüttlinger[3]) gefunden haben. Es wurde stets weniger Brom aufgenommen als der Verbindung $RhBr_3$ entspricht. Wasserhaltiges Rhodiumtribromid erhielten wir nach Golubkin[4]) durch Auflösen von Rhodiumhydroxyd

[1]) Jul. Meyer u. M. Kawczyk, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936), 222.
[2]) O. v. Fränkel, Mh. Chem. **35** (1914), 119.
[3]) A. Gutbier u. A. Hüttlinger, Z. anorg. Chem. **95** (1916), 249.
[4]) G. Golubkin, Bull. Soc. chim. Belgique **24** (1911), 388.

in etwas mehr als der berechneten Menge Bromwasserstoff. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne eingedampft, in der 10 fachen Menge Wasser wieder gelöst und nach dem Filtrieren von neuem eingedampft. Die zurückbleibende Masse war ein Rhodiumtribromid, das noch bis 1% durch HBr verunreinigt war. Nach mehrmaligem Auflösen in wenig Wasser, Verdampfen auf dem Wasserbade und im Vakuumexsikkator blieb eine schwarze Masse zurück, die in dünnen Schichten und an den Ecken dunkelrot durchschimmerte. Bei der Analyse wurden 27,1% Rh und 63,5% Br gefunden, während einer Verbindung $RhBr_3 \cdot 2H_2O$ die Zusammensetzung 27,2% Rh und 63,5% Br zukommt.

Im kristallinischen Zustande konnte das Tribromid ebensowenig wie das Trichlorid erhalten werden. Es unterscheidet sich vom Chlorid dadurch, daß es entweder gar nicht oder nicht so auffallend in zwei verschieden gefärbten Modifikationen vorkommt.

IV. Rhodiumtrijodide

Wasserfreies Rhodiumtrijodid erhält man nach Claus, Jörgensen und nach Golubkin durch Einwirkung von Kaliumjodid auf eine Lösung von Rhodiumtrichlorid als schwarzen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen der Zusammensetzung RhJ_3 entspricht. Bei der Analyse wurden 21,40% Rh gefunden, während sich 21,35% Rh berechneten.

Eine wasserlösliche Form des Rhodiumtrijodids haben wir nicht darstellen können. In seinem Verhalten fällt das Rhodiumtrijodid aus der Reihe der anderen Rhodiumtrihalogenide heraus, da man bei Nichtexistenz eines wasserunlöslichen Rhodiumtribromides nicht ein wasserunlösliches Jodid erwarten konnte. Eine genaue Prüfung des Molekülaufbaues macht Schwierigkeiten, da es z. B. nicht möglich ist, das Molekulargewicht der Verbindung zu bestimmen. Es besteht die Möglichkeit, daß es wie andere Jodide autokomplex ist.

V. Komplexsalze des dreiwertigen Rhodiums

Triazidosalze. Während man bei der Einwirkung von Äthylendiamin und entsprechenden zweisäurigen Basen auf Rhodiumsalze meistens komplexe Salze vom Typus $[RhA_6]X_3$ erhält, gelang es uns bei der Umsetzung mit einsäurigen Basen Rhodiumtriamin-salze zu gewinnen. Erhitzt man 1 g Rhodiumtrichlorid mit etwa 2 g Äthylamin 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und dampft langsam das überschüssige Äthylamin mit dem Wasser ab, so scheidet sich eine

rotbraune, kristalline Masse ab, die nach dem Umkristallisieren wenig in Wasser, gut in Äthylamin und anderen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Nicht bei jedem Versuche entstanden einwandfreie Kristalle, häufig bildeten sich unerfreuliche Schmieren. Die Analyse ergab 11,9% N, während sich 12,2% berechnen. Es liegt also das Triäthylamin-rhodiumtrichlorid $[Rh(C_2H_5 \cdot NH_2)_3Cl_3]$ vor.

Erhitzt man Rhodiumtrichlorid mit einem Überschuß von Anilin am Rückflußkühler und gibt zu der erkalteten braunen Lösung Äther, so scheidet sich ein braungelber feinkristalliner Niederschlag ab, der nur schwer in Wasser, gut in Anilin löslich ist. Er enthält 8,5% N, während sich für das Trianilino-rhodiumtrichlorid $[Rh(C_6H_5 \cdot NH_2)_3Cl_3]$ 8,7% N berechnet.

Erhitzt man 1 g Kaliumhexarhodanato-rhodiat mit der zwei- bis dreifachen Menge Pyridin am Rückflußkühler, so scheiden sich nach 4 Stunden aus der gelben Lösung gelbe Blättchen aus, deren Menge man durch langsames Zugeben von Wasser noch erhöhen kann. Es liegt das Tripyridino-rhodiumtrirhodanid vor. Bei der Analyse wurden 42,0% C, 2,9% H und 16,3% N gefunden, während sich 42,0% C, 2,9% H und 16,4% N berechnen.

Diazidosalze. Die Rhodiumsalze vom Typus $[RhA_4B_2]B$ besitzen erhebliches theoretisches Interesse, da sie entsprechend den Chrom- und Kobaltsalzen in zwei isomeren Formen auftreten müssen. Indessen ist es bisher noch nicht gelungen, die cis- und trans-Konfigurationen nebeneinander darzustellen. Bei unseren Versuchen gingen wir von dem Tetra-pyridino-dichloro-rhodiumchlorid aus, das wir nach dem Verfahren von S. M. Jörgensen[1]) darstellten.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumjodid $[Rhpy_4Cl_2]J \cdot 6H_2O$. Versetzt man eine Lösung des Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorids mit überschüssiger Kaliumjodid-Lösung, so scheiden sich bald kleine orangegelbe Kristalle ab. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich und enthalten 14,1% Rh und 7,7% N, während der oben angegebenen Formel 14,2% Rh und 7,7% N entsprechen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumhydrosulfat $[Rhpy_4Cl_2]HSO_4 \cdot 6H_2O$. Eine konzentrierte Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Nach einiger Zeit scheiden sich feine, gelbe Kristallblättchen ab, die abfiltriert und im Vakuum-Exsikkator getrocknet wurden. In Wasser ist dieses Hydrosulfat mäßig löslich. Bei der Analyse wurden 14,7% Rh

[1]) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. **27** (1883), 447.

und 8,3% N gefunden, während sich 14,8% Rh und 8,1% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumperchlorat $[Rhpy_4Cl_2]ClO_4$. Aus einer konzentrierten Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids scheidet sich beim Zugeben einer konzentrierten Kaliumperchlorat-Lösung ein feinkristalliner, gelber Niederschlag ab, der in Wasser recht wenig löslich ist. Er wurde abfiltriert und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse wurden 17,3% Rh und 9,4% N gefunden, während sich 17,5% Rh und 9,5% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumnitrat $[Rhpy_4Cl_2]NO_3 \cdot 6H_2O$. Ein wasserfreies Nitrat ist schon von JÖRGENSEN beschrieben worden. Wir erhielten aus einer mäßig konzentrierten Lösung des Tetrapyridino-dichlorochlorids auf Zusatz von halbkonzentrierter Salpetersäure einen gelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen, prismatischen Kriställchen besteht. Dieses Nitrat ist in Wasser mäßig löslich, in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich und enthält 6 Moleküle Kristallwasser. Bei der Analyse wurden 15,5% Rh und 10,4% N gefunden, während sich 15,6% Rh und 10,6% N berechnen.

Tetrapyridino-dichloro-rhodiumrhodanid $[Rhpy_4Cl_2]SCN$. Aus einer Lösung von Tetrapyridino-dichlorochlorid scheidet sich bei Zusatz einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung ein goldgelber, wenig kristallin aussehender Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Er wurde über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und enthielt 18,7% Rh und 12,8% N, während sich für die angegebene Formel 18,8% Rh und 12,8% N berechnet.

Wie P. POULENC[1]) gefunden hat, tritt das Tetrapyridino-dibromorhodiumbromid in einer gelben und in einer orangefarbenen Modifikation auf, die er aber nicht als isomer betrachtet, sondern denen wohl die cis-Konfiguration zuzuschreiben ist. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich nicht nur durch ihre Farbe, sondern auch durch ihre verschiedene Löslichkeit und durch verschiedene DEBYE-SCHERRER-Diagramme. Wir haben beide Modifikationen als Ausgangsmaterial benutzt und es ergibt sich auch aus unseren Versuchen keine Hindeutung für die chemische Isomerie der erhaltenen Stoffe.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumchlorid $[Rhpy_4Br_2]Cl \cdot 6H_2O$. Eine konzentrierte Lösung des gelben und des orangefarbenen Dibromobromids wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt,

[1]) P. POULENC, Ann. Chim. (11) 4 (1935), 652.

wobei in beiden Fällen nach kurzer Zeit ein feinkristallinischer Niederschlag ausfiel, der im ersten Falle goldgelb und löslich in Wasser, im zweiten Falle orangefarben und schlecht löslich in Wasser war. Beide Salze hatten die gleiche Zusammensetzung mit 14,3 und 14,4% Rh und 7,7 und 7,7% N, während sich für das oben genannte Salz 14,2% Rh und 7,8% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumjodid $[Rhpy_4Br_2]J \cdot 6H_2O$. Beim Versetzen der Lösungen des Dibromobromids mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure fielen nach kurzer Zeit feinkristallinische, in Wasser fast unlösliche Niederschläge von gelboranger Farbe aus. Sie enthielten 12,6 und 12,4% Rh und 6,7 und 6,9% N, während sich 12,6% Rh und 6,9% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumnitrat $[Rhpy_4Br_2]NO_3 \cdot 6H_2O$. Ein wasserfreies Dibromonitrat ist bereits von POULENC beschrieben. Wir erhielten dagegen beim Versetzen des Dibromobromids mit konzentrierter Salpetersäure das Hexahydrat als goldgelben bzw. gelb-orangefarbenen wenig löslichen, feinkristallinen Niederschlag. Beide Salze haben dieselbe Zusammensetzung mit 13,7 und 13,6% Rh und 9,4 und 9,3% N, während sich für das Hexahydrat 13,8% Rh und 9,4% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumhydrosulfat $[Rhpy_4Br_2]HSO_4 \cdot 6H_2O$. Eine konzentrierte Lösung der Dibromobromide wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf sich in beiden Fällen goldgelbe Kristallblättchen abscheiden, die in Wasser löslich sind und aus verdünnter Schwefelsäure gut umkristallisiert werden können. Beide Modifikationen haben dieselbe Zusammensetzung und enthalten 13,3 und 13,2% Rh und 7,0 und 7,1% N, während sich 13,2% Rh und 7,1% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumrhodanid $[Rhpy_4Br_2]SCN$. Eine konzentrierte Lösung des gelben Dibromobromids wurde mit einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung versetzt, worauf ein allmählich kristallin werdender, orange-gelber Niederschlag ausfiel, der in Wasser schlecht löslich ist. Er enthält 16,3% Rh und 11,0% N, während sich 16,2% Rh und 11,0% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumperchlorat $[Rhpy_4Br_2]ClO_4$. Fügt man zu einer Lösung des gelben Dibromobromids eine Lösung von Kaliumperchlorat, so scheidet sich ein goldgelber kristalliner Niederschlag aus, der in Wasser wenig löslich ist. Er enthält 15,3% Rh und 8,4% N, während sich 15,2% Rh und 18,3% N berechnen.

Tetrapyridino-dibromo-rhodiumdithionat $[Rhpy_4Br_2]_2S_2O_6$. Eine konzentrierte Lösung des gelben Dibromobromids wird mit einer konzentrierten Lösung von Natriumdithionat versetzt, worauf sich goldgelbe Schüppchen ausscheiden, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 15,8% Rh und 8,6% N, während sich aus der oben angegebenen Formel 15,6% Rh und 8,5% N berechnen.

Da Tetrammindiacidosalze des Rhodiums bereits bekannt sind, wollten wir auch die entsprechenden Diensalze darstellen. Da es sich gezeigt hatte, daß Äthylendiamin aus den Tetrapyridinosalzen schon in der Kälte Pyridin frei macht, so wurden 0,53 g Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorid mit 0,16 g Äthylendiamin-hydrat (1 : 2 Mol) innig gemischt, wobei sich eine Paste bildete, die in einem Tiegelchen so lange auf 110—120° erhitzt wurde, bis sie nicht mehr nach Pyridin roch. Die bröcklige kristalline Masse wird in Wasser gelöst, abfiltriert, und über konzentrierte Schwefelsäure eingedunstet. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach einiger Zeit zuerst orangegelbe und später gelbe Kristalle ab, die beide getrennt werden. Es ergab sich, daß die orangegelben Kristalle Äthylendiamin-dipyridino-dichloro-rhodiumchlorid, die gelben Diäthylendiamin-pyridino-chloro-rhodiumchlorid sind. Die Darstellung des gesuchten Diäthylendiamin-dichloro-rhodiumchlorids war nicht geglückt. Auch Veränderungen der Reaktionsbedingungen führten nicht zum Ziel. Die Schwierigkeit der Überführung des Tetrapyridinosalzes in das Diensalz macht den Schluß wahrscheinlich, daß das Tetrapyridinosalz in der cis-Form vorliegt. Weiterhin nehmen wir an, daß das daraus gewonnene Äthylendiamin-dipyridino-dichlorosalz in der trans-Form, das Dien-pyridino-chlorosalz in der cis-Form vorliegt. Letzteres Salz müßte, da es in zwei spiegelbildlichen Formen möglich ist, ein Razemat darstellen, das sich in die beiden optischen Antipoden spalten lassen muß. Indessen ist uns die Spaltung bisher nicht geglückt.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumchlorid $[Rhenpy_2Cl_2]Cl \cdot 3\,H_2O$. Die Darstellung dieses Salzes ist bereits geschildert worden. Man reinigt das gelbe Kristallpulver durch Umkristallisieren aus schwach salzsaurem Wasser und erhält schöne, 0,5 cm lange, gelbe Kristallnadeln, die an der Luft einigermaßen beständig sind, im Exsikkator aber schnell zum wasserfreien Salze verwittern. Bei der Analyse wurden 21,3% Rh, 29,7% C, 4,9% H und 11,7% N gefunden, während sich 21,4% Rh, 29,9% C, 5,0% H und 11,6% N berechnen. Durch Silbernitrat wurde 1 Chlorion = 7,4% Cl ausgefällt, während sich 7,5% Cl berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumbromid $[Rhenpy_2Cl_2]Br \cdot H_2O$. Zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorides wurde langsam eine konzentrierte KBr-Lösung getropft. Nach einiger Zeit scheiden sich feine, gelbe Nädelchen aus, die in Wasser mäßig löslich sind. Beim Aufbewahren im Exsikkator verwittern sie allmählich. Die Analyse ergab 20,8% Rh und 11,2% N, während sich 20,9% Rh und 11,4% N berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumjodid $[Rhenpy_2Cl_2]J \cdot H_2O$. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorides Kaliumjodid-Lösung tropfenweise zu, so scheidet sich sofort ein hellgelber feinkristalliner Niederschlag aus, der etwas gröber wird, wenn man in großer Verdünnung arbeitet. Das Jodid ist in Wasser sehr schlecht löslich. Die Analyse ergab 18,9% Rh und 10,3% N, während sich 19,0% Rh und 10,3% N berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumdithionat $[Rhenpy_2Cl_2]_2S_2O_6 \cdot 6\,H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung des Chlorides mit einer konzentrierten Natriumdithionat-Lösung scheiden sich alsbald hellgelbe rautenförmige Blättchen ab, die in Wasser mäßig löslich sind. Bei der Analyse ergaben sie 19,6% Rh und 10,6% N in Übereinstimmung mit dem berechneten Wert.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumrhodanid $[Rhenpy_2Cl_2]SCN \cdot 3\,H_2O$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids wird langsam eine konzentrierte Lösung von Kaliumrhodanid getropft. Bald kristallisieren hellgelbe seidenglänzende Blättchen aus, die abfiltriert und an der Luft getrocknet werden. In Wasser ist das Rhodanid gut löslich. Es enthält nach der Analyse 20,4% Rh und 14,0% N, während sich 20,4% Rh und 13,9% N berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumhexachloro-platinat $[Rhenpy_2Cl_2]_2PtCl_6$, erhält man als einen sehr feinkristallinen, hellorangegelben Niederschlag beim Zusammengeben von Platinchlorwasserstoffsäure mit einem löslichen Salze des Dien-dipyridino-dichloro-Komplexes.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumbichromat $[Rhenpy_2Cl_2]_2Cr_2O_7$ fällt als feinkristalliner, gelber Niederschlag beim Hinzufügen von Kaliumbichromat-Lösung zum Dien-chlorid aus.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumnitrat $[Rhenpy_2Cl_2]NO_3 \cdot H_2O$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids gibt man tropfenweise konzentrierte Salpetersäure. Es scheidet sich bald ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Das so entstandene Nitrat ist in

Wasser gut löslich und enthält in Übereinstimmung mit der oben gegebenen Formel 21,8% Rh und 14,8% N.

Äthylendiamino-dipyridino-dichloro-rhodiumperchlorat $[Rhenpy_2Cl_2]ClO_4$ wird aus einer Lösung des Dien-chlorids durch konzentrierte Kaliumperchloratlösung als schwerlösliches, goldgelbes Perchlorat ausgefällt.

Bei der Einwirkung von Äthylendiaminhydrat auf Tetrapyridino-dichloro-rhodiumchlorid war neben der Bildung von Äthylendiamino-dipyridino-dichlorosalzen auch die Bildung des Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumchlorids $[Rhen_2pyCl]Cl_2 \cdot 2H_2O$ beschrieben worden. Durch langsames Auskristallisieren konnten schöne, große bis 0,5 cm lange Kristalle dieses Salzes gezüchtet werden. Es sind hellgelbe sechsseitige Prismen, die dem monoklinen System angehören. In Wasser sind sie leicht löslich, in Alkohol nicht. Beim Liegen an der Luft verwittern sie nicht. Bei der Analyse ergaben sie 22,9% Rh, 15,8% N, 24,7% C und 5,6% H, während sich 23,2% Rh, 15,8% N, 24,3% C und 5,6% H berechnen. Außer diesem Dihydrat konnte aus stark salzsaurer Lösung auch ein wasserfreies Salz gewonnen werden, das sich in glänzenden, kleinen, hellgelben, prismenförmigen Kristallen ausschied. Es enthielt 25,2% Rh, 17,3% N, 26,5% C und 5,4% H, während sich 25,2% Rh, 17,2% N, 26,5% C und 5,2% H berechnen. Aus diesem Chloride wurden durch einfache Umsetzung mehrere andere Salze dieses Komplexes dargestellt.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumjodid $[Rhen_2pyCl]J_2 \cdot 2H_2O$. Auf Zusatz einer Kaliumjodid-Lösung zur Lösung des Chlorides schieden sich hellgelbe, kleine Kriställchen in Form sechsseitiger Sterne ab, die zu etwa 1 mm großen, rautenförmigen Kristallen wuchsen. Sie sind in Wasser wenig löslich. Sie enthalten 16,3% Rh und 11,6% N, während sich 16,4% Rh und 16,7% N berechnen.

Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumrhodanid $[Rhen_2pyCl](SCN)_2$. Dieses Rhodanid scheidet sich beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Chlorids mit einer konzentrierten Kaliumrhodanid-Lösung in feinem hellgelben Kriställchen aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Sie enthalten 22,8% Rh, 21,6% N, 28,9% C und 4,8% H, während sich 22,7% Rh, 21,6% N, 29,1% C und 4,6% H berechnen.

Durch das Rhodanid wird auch der Konstitutionsbeweis der Diäthylendiamino-pyridino-chloro-salze erbracht, bei denen im Falle

des Chlorids von den 3 Chloratomen 2 ionogen gebunden sind und durch andere einwertige Säure-Reste ersetzt werden können.

Diäthylendiamino - pyridino - chloro - rhodiumnitrat $[Rhen_2pyCl](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Beim Ansäuern einer konzentrierten Lösung des Chlorids mit konzentrierter Salpetersäure scheidet sich das Nitrat in kleinen, hellgelben Kriställchen ab, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten nach der Analyse 20,4% Rh und 19,7% N, während sich 20,7% Rh und 19,7% N berechnen.

Diäthylendiamino - pyridino - chloro - rhodium - hexachloroplatinat $[Rhen_2pyCl](PtCl_6)$. Dieses Salz fällt bei Zusammenbringen der Lösungen des Chlorids und der Platinchlorwasserstoffsäure als goldgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Von einer Analyse wurde abgesehen.

Entsprechend dem bei den Chlorosalzen geschilderten Verfahren wurde weiterhin untersucht, ob durch Einwirkung von Äthylendiamin auf Tetrapyridino-dibromo-rhodiumsalze Verbindungen entstehen, die den soeben beschriebenen entsprechen. Tatsächlich konnten zwar keine Diäthylendiamino-dibromosalze erhalten werden, wohl aber Äthylendiamino-dipyridino-dibromo- und Diäthylendiamino-pyridino-bromo-Salze. Ob bei diesen Umsetzungen von der gelben oder orangefarbenen Form des Tetrapyridino-salzes ausgegangen wird, ist gleichgültig.

Äthylendiamino - dipyridino - dibromo - rhodiumbromid $[Rhenpy_2Br_2]Br \cdot 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten 17,1% Rh, 9,2% N, 24,4% C, 3,5% H, während sich 17,2% Rh, 9,4% N, 24,1% C und 3,7% H berechnen.

Um festzustellen, ob es sich bei dem vorliegenden Salze auch nicht etwa um eine Äthylendiamino-dipyridino-diaquo-Verbindung handelt, wurde durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure zu einer konzentrierten Lösung des Bromids das Nitrat dargestellt. Da hierbei nur ein Bromatom durch den Nitratrest ersetzt wird, ist die Richtigkeit obiger Formel erwiesen.

Äthylendiamino - dipyridino - dibromo - rhodiumnitrat $[Rhenpy_2Br_2]NO_3 \cdot 2H_2O$. Kleine goldgelbe Kriställchen, die in Wasser gut löslich sind. Sie enthalten 18,3% Rh, und 9,9% N, während sich 18,4% Rh und 9,7% N berechnen.

Äthylendiamino-dipyridino-dibromo-rhodiumdithionat $[Rhenpy_2Br_2]_2S_2O_6$. Zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Chlorids wird tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Natriumdithionat gegeben. Nach kurzer Zeit, gegebenenfalls nach geringem

Eindunsten scheiden sich die goldgelben Schüppchen des Dithionates ab. Sie sind in Wasser mäßig löslich. Sie enthalten 18,3% Rh und 10,0% N, während sich 18,4% Rh und 10,0% N berechnen. Wir haben ferner das Jodid, das Rhodanid, das Hexachloroplatinat und Perchlorat dieses Komplexes dargestellt. Auch diese Salze entsprechen in ihrem Verhalten den Salzen des Chloro-Komplexes, sind aber etwas mehr orange gefärbt und in Wasser etwas schwerer löslich.

Wie bei der Darstellung des Äthylendiamino-dipyridino-dichlororhodiumchlorids aus dem Tetrapyridino-Salze und Äthylendiamin als Nebenprodukt das Diäthylendiamino-pyridino-chloro-rhodiumchlorid auftritt, so bildet sich auch bei der Darstellung des analogen Dibromosalzes etwa die gleiche Menge Diäthylendiamino-pyridinobromo-rhodiumbromid. Es scheidet sich aus der Reaktionslösung nach dem Dibromobromid in kleinen schwefelgelben Kristallen ab; an der Luft verwittern sie nicht und verlieren auch beim Stehen über konzentrierte Schwefelsäure nicht ihr Kristallwasser. Über die Konstitution der Bromosalze gilt das bei den Chlorosalzen Ausgeführte in entsprechender Weise.

Diäthylendiamino - pyridino - bromo - rhodiumbromid $[Rhen_2pyBr]Br_2$. Dieses Salz enthält nach der Analyse 19,1% Rh, 19,8% C, 3,9% H und 12,9% N, während sich 19,0% Rh, 19,9% C, 3,9% H und 12,9% N berechnen.

Durch Umsetzen mit konzentrierten Lösungen von Kaliumjodid und Kaliumrhodanid, sowie mit konzentrierter Salpetersäure und Platinchlorwasserstoffsäure gelang es uns, die den Chlorosalzen entsprechenden Verbindungen darzustellen, die sich in ihren Eigenschaften von diesen nur durch die etwas tiefere Farbe und etwas geringere Löslichkeit unterscheiden.

Schließlich ist es uns gelungen auch einige Salze des Diäthylendiamino-dichloro-komplexes zu gewinnen.

Diäthylendiaminodichloro - rhodiumchlorid $[Rhen_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$. 560 mg Rhodiumtrichlorid wurden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 1 g Äthylendiamin-hydrochlorid versetzt. Die Lösung wird aufgekocht, wobei sich kleine rote Kristalle von Äthylendiammonium-hexachloro-rhodiatchlorid ausscheiden. Zu der siedenden Lösung werden 720 mg Äthylendiammonium-diazetat in 15 cm³ Wasser gegeben. Der kristallinische Niederschlag löst sich dabei allmählich auf, und aus der orangebraunen Lösung scheiden sich kleine gelbe Kristalle aus. Später kommen aus der Mutterlauge noch einige orangerote Kristalle. Die beiden verschieden gefärbten Verbindungen

werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt und gereinigt. Die kleinen gelben Kristalle, die in Wasser gut löslich sind, erwiesen sich als das Dien-dichlorochlorid und enthielten 29,6% Rh und 16,2% N, während sich 29,6% Rh und 16,10% N berechnen. Die als Nebenprodukt aufgetretenen orangeroten Kristalle konnten wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden. Wir betrachten sie mit Vorbehalt als Äthylendiammonium-äthylendiamino-tetrachlororhodiatchlorid. Sie stellen wahrscheinlich das Zwischenprodukt nachstehender Reaktionsfolge dar.

$$\begin{matrix}[en \cdot H_2] \\ [en \cdot H_2]\end{matrix}[RhCl_6^{---}] \longrightarrow [en \cdot H_2]\begin{matrix}[Rh\ enCl_4] \\ Cl^-\end{matrix} \longrightarrow [Rh\ en_2Cl_2]Cl^-$$

Die dargestellten Dien-dichlororhodiumsalze entsprechen in ihrem Verhalten den von Lebedinski kürzlich gewonnenen Tetramminchloro-rhodiumsalzen.

Diäthylendiamino-dichloro-rhodiumbromid $[Rhen_2Cl_2]Br \cdot H_2O$. Auf Zusatz einer konzentrierten KBr-Lösung zu einer mäßig konzentrierten Lösung des Diendichloro-chlorids erhält man nach einiger Zeit kleine hellgelbe prismenförmige Kriställchen, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 26,4% Rh, während sich 26,3% Rh berechnen.

Diäthylendiamino-dichloro-rhodiumjodid $[Rhen_2Cl_2]J \cdot H_2O$. In entsprechender Weise wie das Bromid wurde auch das Jodid dargestellt und in kleinen, prismenförmigen, gelben Kriställchen erhalten, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 23,4% Rh, während 23,4% Rh berechnet waren.

Diäthylendiamino-dichloro-rhodiumrhodanid $[Rhen_2Cl_2](SCN)$. Zu einer konzentrierten Lösung des Chlorids wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumrhodanid gegeben, worauf sich kleine hellgelbe prismenförmige Kriställchen ausscheiden, die in Wasser mäßig löslich sind. Sie enthalten 29,2% Rh, 20,0% N, 17,0% C und 4,9% H, während sich 29,3% Rh, 20,0% N, 17,0% C und 4,6% H berechnen. Durch das Rhodanid ist auch der Aufbau dieser Salze sichergestellt, so daß bei dem Chlorid von den 3 Chloratomen 2 im Komplex stehen, und das dritte Chloratom als Ion durch andere Ionen, in diesem Falle durch das Rhodanid-Ion, ersetzt werden kann.

Diäthylendiamino-dichloro-rhodiumnitrat $[Rhen_2Cl_2](NO_3) \cdot H_2O$. Säuert man eine konzentrierte wäßrige Lösung des Dichlorochlorids mit konzentrierter Salpetersäure an, so scheiden sich kleine, nadelförmige hellgelbe Kriställchen aus, die gut in

Wasser, schlecht in Salpetersäure löslich sind. Sie enthalten 27,6 % Rh in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte. In seiner Zusammensetzung und in seinem Äußeren entspricht dieses Diensalz weitgehend dem Tetrammin-dichloro-rhodiumnitrat, das LEBEDINSKI[1]) dargestellt und untersucht hat.

Zusammenfassung

1. Es wurden Hydrate und Alkalifluorid-Komplexsalze des Rhodiumfluorids dargestellt.

2. Es wurde der Zustand der beiden Rhodiumchlorid-Modifikationen in ihren Lösungen durch Messung der Leitfähigkeit, der Molekulargewichte und der Absorptionsspektren untersucht.

3. Es wurde die Konstitution der Heptachloro-rhodiate aufgeklärt.

4. Es wurden Rhodiumbromid-dihydrat und Rhodiumjodid dargestellt.

5. Es wurde eine größere Anzahl von Triazido- und Diazido-Komplexsalzen des dreiwertigen Rhodiums dargestellt und untersucht.

---

[1]) W. W. LEBEDINSKI, Izwestija Inst. Iznrossija Platin **12** (1935), 74.

Breslau, *Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1939.

Lebenslauf

Am 4. Mai 1913 wurde ich, Hermann Friedrich Karl Kienitz, in Aachen als Sohn des Reichsbahnoberinspektors Hermann Kienitz und seiner Ehefrau Philippine, geb. Müsel, geboren. Bis 1933 besuchte ich in Breslau das Städtische Johannes-Gymnasium, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Zu Beginn des Sommersemesters 1933 immatrikulierte ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau in der Absicht, Physik und Mathematik zu studieren. Ein Jahr darauf änderte ich jedoch mein Studienziel und wandte mich der Chemie zu. Im Sommersemester 1935 unterbrach ich mein Studium und diente im freiwilligen Arbeitsdienst ein halbes Jahr. Am 6. November 1936 legte ich mein erstes Verbandsexamen, am 3. Mai 1937 mein zweites Verbandsexamen ab. Im Anschluß daran begann ich mit meiner Doktorarbeit, die ich am Ende des Sommersemesters 1938 abschloß. Nach einer zweimonatigen militärischen Übung legte ich dann am 21. Dezember 1938 meine mündliche Doktorprüfung ab. Seit Mai 1938 bin ich als Assistent am Chemischen Institut der Universität und der Technischen Hochschule tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Biltz, Hoheisel, Hückel, Königs, Meyer, Neumann, Schäfer, Spangenberg, Steubing, Suhrmann, sowie Herr Dozent Neunhöffer. Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen Dank aus; besonders herzlich aber danke ich Herrn Professor Dr. Julius Meyer für die Hilfe und die Unterstützung, die er mir bei meiner Doktorarbeit gewährte.

Hermann Kienitz.